

Siemens Forschungslaboratorien, Erlangen

Netzwerkgebundene Oxidationsinhibitoren in vernetztem Polyäthylen

Wolfgang von Gentzkow* und Rudolf Wiedenmann*

(Eingegangen am 4. Mai 1976)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wird über neue Oxidationsinhibitoren für vernetztes Polyäthylen berichtet, die auf Grund ihres Aufbaus aus einem oxidationsinhibierenden und einem vernetzungsverstärkenden Teil bei der Vernetzung des Polyäthylens in das Polymernetzwerk eingebaut werden. Als Folge des Einbaus sind diese Stabilisatoren migrationsstabil, nicht flüchtig und bewirken eine stark verbesserte Langzeitstabilisierung des vernetzten Polyäthylens, wie vergleichende Messungen der Sauerstoffaufnahme von vernetzten Polyäthylenproben mit eingebauten Oxidationsinhibitoren und mit entsprechenden, nicht einbaubaren Verbindungen zeigen.

SUMMARY:

New antioxidants of improved properties in crosslinked polyethylene are presented. Their molecular structure includes an oxidation inhibiting part and a crosslink-reinforcing part. As a consequence of this structure the stabilizers are chemically bound to the polyethylene matrix during crosslinking. Therefore the stabilizers possess migration stability, are nonvolatile, and show a significantly improved stabilizing effect which is demonstrated by reference to measurements of their oxygen uptake at increased temperatures in comparison with that of the analogous components without a crosslink-reinforcing part.

1. Einleitung

Die Tauglichkeit von Oxidationsinhibitoren zur Alterungsstabilisierung von Polyolefinen hängt nicht allein davon ab, wie schnell sie bei der Alterung des Polymeren durch chemische Reaktionen verbraucht werden, sondern auch davon, wie leicht sie durch Diffusion und nachfolgende Verflüchtigung oder durch Extraktion verlorengehen¹. Diese Verluste können beim Einsatz unter

* Siemens Forschungslaboratorien, 8520 Erlangen 2, Postfach 3240.

entsprechenden Bedingungen, nämlich bei erhöhter Temperatur oder im Kontakt mit Lösungsmitteln, die chemisch bedingten Verluste weit übertreffen und die rasche oxidative Zerstörung des Polyolefins zur Folge haben. Um sie gering zu halten oder ganz zu vermeiden, muß der Stabilisator in seiner Beweglichkeit behindert werden, was durch Verwendung oligomerer bzw. polymerer Stabilisatoren oder durch die feste Verankerung der Stabilisatoren in der Polymermatrix gelingt.

Beide Wege sind schon mehrfach besprochen worden. Das meiste Untersuchungsmaterial liegt über den Einsatz von oligomeren bzw. polymeren Oxidationsinhibitoren vor^{2,3,3a}.

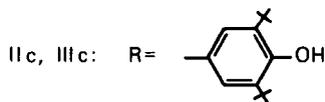
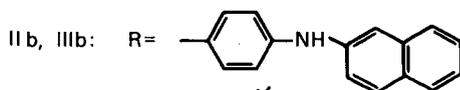
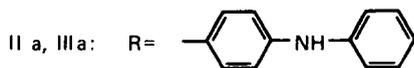
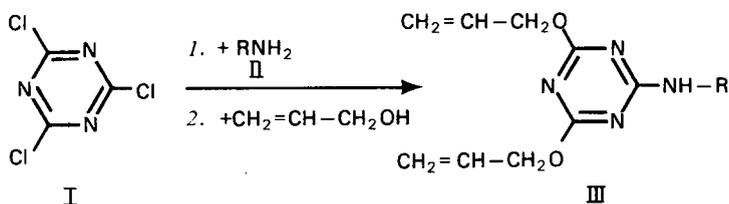
Möglichkeiten der festen Verankerung von Oxidationsinhibitoren in Polyolefinen werden erst seit kurzem untersucht. Entweder wird der Stabilisator bereits während der Polymerisation des Olefins durch Copolymerisation eingebaut⁴, was voraussetzt, daß er eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, oder er wird nachträglich in das Polymerisat eingearbeitet und durch eine chemische Reaktion mit diesem verknüpft. Der zweite Weg dürfte im allgemeinen interessanter sein, weil er die verwendungsgemäße Stabilisierung einzelner Basispolymerer ermöglicht.

Bisher sind drei verschiedene Verknüpfungsreaktionen bekannt geworden, und zwar das Aufpfropfen von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylacrylat auf Polypropylen⁵, der Einbau von p-Nitrosophenolen und p-Nitrosoanilinen in Kautschuk durch Reaktion mit den C—C-Doppelbindungen unter Ausbildung einer Verknüpfung über eine —NH-Gruppierung^{6,7,8} und die Reaktion von p-diazotiertem 2,6-Di-tert-butyl-phenol mit Polyäthylen und Polypropylen unter N₂-Abspaltung und Einschlebung in eine C—H-Bindung⁹.

Bei der durch organische Peroxide oder energiereiche Strahlung radikalisch initiierten Vernetzung ist zu berücksichtigen, daß die im Polymeren enthaltenen Oxidationsinhibitoren mehr oder weniger stark mit den radikalischen Reaktionsprodukten in Wechselwirkung treten können. Das führt sowohl zu einer Verminderung der Vernetzungsausbeute als auch zu einer teilweisen Inaktivierung des Oxidationsinhibitors. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die Synthese und die oxidationsinhibierende Wirksamkeit von Verbindungen beschrieben, die aus einem vernetzungsverstärkenden, zwei olefinische Doppelbindungen enthaltenden s-Triazinrest und einem oxidationsinhibierenden, phenolischen oder aminischen Molekülteil bestehen. Durch die im Molekül enthaltenen olefinischen Doppelbindungen ist gewährleistet, daß die oxidationsinhibierend wirkenden Verbindungen beim radikalisch ablaufenden Vernetzungsprozeß im Polymernetzwerk verankert werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der verankerbaren Verbindungen (IIIa–IIIc) erfolgte analog entsprechender Literaturvorschriften¹⁰ durch Umsetzung von Cyanurchlorid (I) mit den oxidationsinhibierend wirkenden Aminen IIa–IIc und anschließend mit Natriumallylat/Allylalkohol in einem Eintopfverfahren:



Entsprechend der chemischen Struktur der Verbindungen vom Typ III ist zu erwarten, daß diese während der peroxidisch oder durch Elektronenstrahlen initiierten Vernetzungsreaktion über die Alkenylgruppen in das entstehende Polymernetzwerk des Polyäthylens eingebaut werden. Durch die Kombination einer oxidationsinhibierenden mit einer vernetzungsverstärkenden Gruppierung in einem Molekül ist neben einer verbesserten Langzeitstabilisierung auch keine negative Beeinflussung des Vernetzungsgrades des Polyäthylens zu erwarten.

Um die Wirksamkeit einbaubarer (IIIa–IIIc) und nicht einbaubarer (IIa–IIc) Oxidationsinhibitoren vergleichen zu können, wurden die entsprechenden Verbindungen in Low-Density-Polyäthylen eingearbeitet und aus diesen Mischungen gepreßte Platten und Folien mit Elektronenstrahlen oder nach zusätzlichem Einarbeiten von 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol als Vernetzungsinitiator durch Erhitzen der Folien und Platten vernetzt. Eine Gegenüberstellung der nach Alterung in Reinsauerstoff bei 135°C erhaltenen Alterungskurven

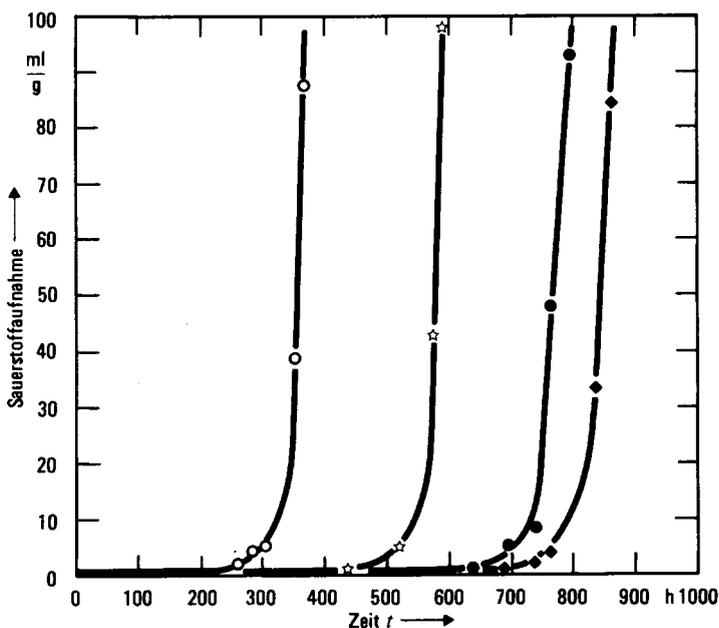


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme bei 135°C von mit Elektronenstrahlen (200 kJ/kg) vernetzten Polyäthylenfolien, stabilisiert mit 1,5 mmol Ia (○), 1,5 mmol oligomerem 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (☆), 1,5 mmol IIIa (●) und 2 mmol IIIa (◆) auf 100 g PE-Mischung.

von mit äquimolaren Mengen Ia und IIIa stabilisierten strahlenvernetzten Polyäthylenproben zeigt Abb. 1.

Setzt man 1,5 mmol Oxidationsinhibitor auf 100 g Polyäthylenmischung ein, so wird die Induktionsperiode des mit p-Aminodiphenylamin (Ia) stabilisierten, strahlenvernetzten Polyäthylens von 330 h bei Verwendung der entsprechenden einbaubaren Verbindung IIIa auf 740 h gesteigert. Das Ergebnis verdeutlicht die verminderte Wirksamkeit von p-Aminodiphenylamin, die auf Diffusionsverluste zurückgeführt werden kann. Als Vergleich ist der Alterungsverlauf einer unter den gleichen Bedingungen hergestellten, mit einem oligomeren Oxidationsinhibitor stabilisierten Probe eingezeichnet. Es handelt sich um das oligomere 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, das wegen seiner guten Stabilisatoreigenschaften bereits in technischem Maßstab verwendet wird. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, wird seine Wirkung von der eingebauten Verbindung IIIa übertroffen. Durch Erhöhung der Konzentration von IIIa auf 2 mmol/100 g

Polyäthylenmischung läßt sich eine weitere Steigerung der Induktionsperiode auf 810h erzielen.

Zur Ergänzung der in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse enthält Abb. 2 die Alterungskurven von peroxidisch vernetzten Polyäthylenproben mit den gleichen Stabilisatoren.

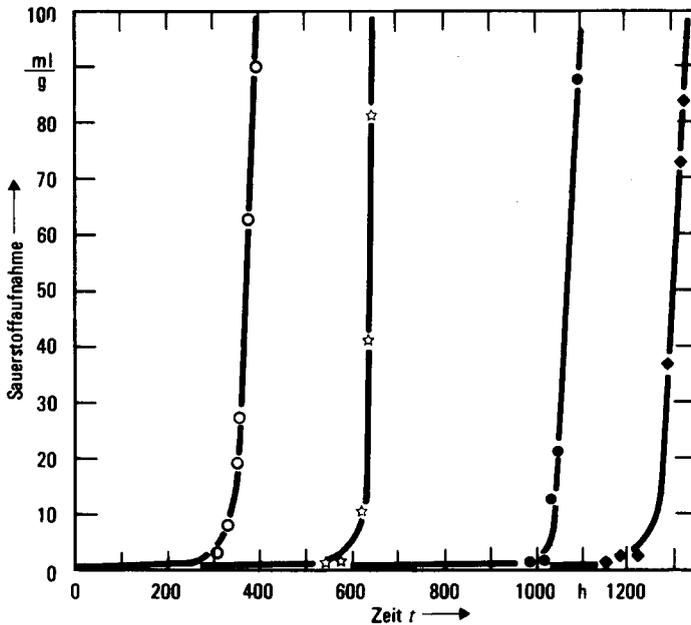


Abb. 2. Sauerstoffaufnahme bei 135°C von peroxidisch (1,2% 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol) vernetzten Polyäthylenfolien, stabilisiert mit 1,5 mmol IIa (○), 1,5 mmol oligomerem 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (☆), 1,5 mmol IIIa (●) und 2 mmol IIIa (◆) auf 100 g PE-Mischung.

Der durch den Einbau der Oxidationsinhibitoren bewirkte stabilitätssteigernde Effekt zeigt sich hier noch deutlicher. Bei Verwendung von 1,5 mmol Stabilisator auf 100 g Polyäthylenmischung wird die Induktionsperiode von 340 h für IIa auf 1040 h für IIIa erhöht. Setzt man 2 mmol IIIa zu, so werden sogar 1270 h erreicht. Der Vergleich mit der für das oligomere 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin erhaltenen Alterungskurve zeigt die überlegene Wirkung der eingebauten Verbindung IIIa.

In Tab. 1 sind die nach Alterung in Reinsauerstoff bei 135°C erhaltenen Induktionsperioden von Polyäthylenmischungen mit den Stabilisatoren IIa–IIc und IIIa–IIIc für strahlenvernetzte und peroxidisch vernetzte Proben zusam-

Tab. 1. Durch volumetrische Sauerstoffaufnahme bei 135°C ermittelte Induktionsperioden von mit verschiedenen Mengen IIa–IIc und IIIa–IIIc stabilisierten, mit Elektronenstrahlen (200 kJ/kg) und peroxidisch (1,2% 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol, 180°C) vernetzten Polyäthylenfolien.

Anti-oxidant	eingesetzte Menge		Induktionsperiode (h)	
	(mmol)	(%)	strahlen- vernetzt	peroxidisch vernetzt
IIa	1,5	0,26	330	340
IIIa	1,5	0,57	740	1040
	2	0,75	810	1270
IIb	1,5	0,35	400	480
IIIb	1,5	0,64	670	860
IIc	1,5	0,33	140	40
IIIc	1	0,41	330	120
	1,5	0,62	370	140
	2	0,83	420	200

mengestellt. Die Werte zeigen deutlich für alle drei untersuchten Verbindungstypen eine wesentliche Verbesserung der Alterungsstabilität des vernetzten Polyäthylens mit netzwerkgebundenen Oxidationsinhibitoren.

Die Kombination eines oxidationsinhibierenden mit einem vernetzungsverstärkenden Teil in ein und demselben Molekül bewirkt neben der besseren Stabilisierung des vernetzten Polyäthylens auch eine ausreichende Vernetzung desselben ohne weitere Zugabe eines Vernetzungsverstärkers. In Tab. 2 sind die Werte für die prozentuale Vernetzung von Polyäthylenproben mit den nicht einbaubaren Verbindungen IIa–IIc und den einbaubaren Verbindungen IIIa–IIIc für die Strahlenvernetzung und die peroxidische Vernetzung gegenübergestellt. Die nicht einbaubaren Verbindungen erniedrigen die Vernetzungsausbeute bei der Strahlenvernetzung bis auf 58% und bei der peroxidischen Vernetzung bis auf 78%, während mit den einbaubaren Verbindungen Werte von 72 bis 73% für die Strahlenvernetzung und 86 bis 89% für die peroxidische Vernetzung erreicht werden. Die Zugabe der entsprechenden äquimolaren Mengen Triallylcyanurat (TAC) als Vernetzungsverstärker reicht im allgemeinen nicht aus, um die gleiche Vernetzungsausbeute wie mit den einbaubaren Oxidationsinhibitoren zu erreichen.

Ein weiterer Vorteil der einbaubaren Oxidationsinhibitoren IIIa–IIIc gegenüber den analogen nicht einbaubaren Verbindungen IIa–IIc besteht darin,

daß sie sich im Polymeren homogen verteilen lassen und nach der Vernetzung weit weniger stark verfärben als die nicht verankerbaren Produkte.

Tab. 2. Prozentuale Vernetzung von peroxidisch (1,2% 1,3-Bis(tert-butylperoxiisopropyl)-benzol, 180°C) und mit Elektronenstrahlen (200 kJ/kg) vernetzten, mit IIa–IIc und IIIa–IIIc stabilisierten LDPE-Proben.

Antioxidant*	Vernetzungsausbeute** (%)	
	strahlenvernetzt	peroxidisch vernetzt
IIIa	73	89
IIa+TAC*	67	86
IIa	60	79
IIIb	72	86
IIb+TAC*	67	84
IIb	58	79
IIIc	73	86
IIc+TAC*	67	86
IIc	60	78

* 1,5 mmol pro 100 g LDPE-Mischung Triallylcyanurat.

** Durch Xylolextraktion ermittelte Werte.

Um zu prüfen, ob die verbesserte oxidationsinhibierende Wirkung der Verbindungen IIIa–IIIc tatsächlich darauf zurückzuführen ist, daß sie bei der Vernetzung in das Polymernetzwerk eingebaut werden, wurden mit IIa und IIIa stabilisierte, strahlenvernetzte Polyäthylenfolien 8 h mit siedendem Methanol extrahiert. Abb. 3 zeigt die mit Hilfe der volumetrischen Sauerstoffaufnahme ermittelten Alterungskurven dieser Proben vor und nach der Extraktion.

Die Induktionsperiode der mit IIIa stabilisierten Probe verringert sich durch die Extraktion von 740 auf 640 h, die Induktionsperiode der mit IIa stabilisierten Probe sinkt dagegen von 330 h auf nahezu Null. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß die neu synthetisierte Triazinverbindung IIIa bei der Vernetzung tatsächlich zu einem hohen Prozentsatz in das Polymernetzwerk eingebaut wird. Die Verbindung IIa wird nicht eingebaut. Sie kann nach der Vernetzung wieder quantitativ extrahiert werden.

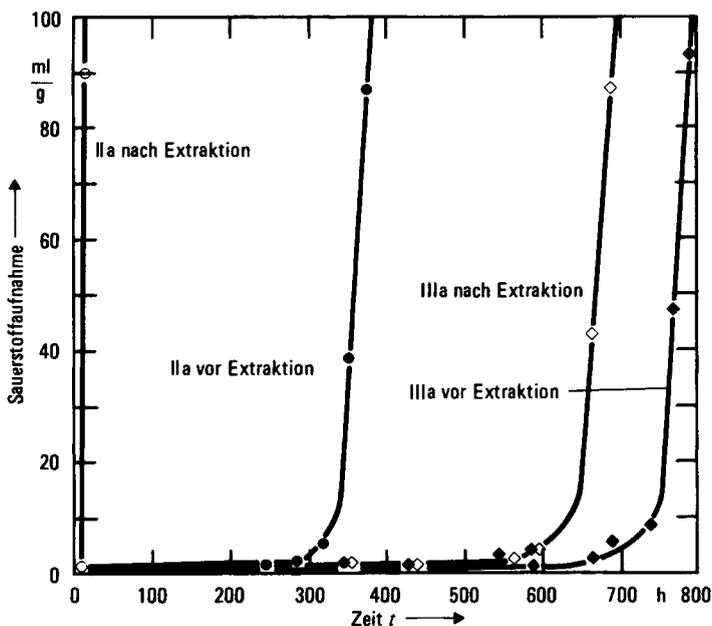


Abb. 3. Sauerstoffaufnahme bei 135°C von mit Elektronenstrahlen (200 kJ/kg) vernetzten Polyäthylenfolien, stabilisiert mit äquimolaren Mengen (1,5 mmol/100 g PE-Mischung) IIa und IIIa vor und nach der Extraktion.

3. Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-Arylamino-4,6-diallyloxy-s-triazine IIIa-IIIc

Eine Lösung von 0,2 mol Arylamin (IIa-IIc) und 0,2 mol N,N-Diäthylanilin in 400 ml abs. Aceton wird unter Stickstoff zu einer gerührten, mit Eis gekühlten Lösung von 0,2 mol Cyanurchlorid in 160 ml abs. Aceton so zugetropft, daß die Temperatur nicht über +5°C steigt. Nach beendigtem Zutropfen wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und danach eine frisch bereitete Lösung von 0,6 mol Natriumallylat in 300 ml Allylalkohol zugetropft und 3 h bei 55°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 1,5 l Äther versetzt und dreimal mit Wasser, einmal mit 6 N HCl und danach nochmals mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral bleibt. Die Ätherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der anfallende Feststoff wird mehrmals unter Stickstoff aus dem in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Tab. 3 enthält auch die Schmelzpunkte und Analysen der synthetisierten Verbindungen.

Tab. 3. Charakterisierung der Antioxidantien IIIa-IIIc.

Verb.	umkrist. aus*	Farbe	Schmp. (°C)	Bruttoformel (Relative Molekülmasse)	Analyse		
					C	H	N
IIIa	I/P	farblos	113-114	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O ₂ (375,4)	ber.:	5,64	18,66
					gef.:	5,76	18,79
IIIb	I/P	farblos	106-108	C ₂₃ H ₂₃ N ₅ O ₂ (425,5)	ber.:	5,45	16,46
					gef.:	5,42	16,14
IIIc	B/P	gelblich	158-159	C ₂₃ H ₃₂ N ₄ O ₃ (412,5)	ber.:	7,82	13,58
					gef.:	7,78	13,86

* I = Isopropanol, P = Petroläther, B = Benzol.

Herstellung der Polyäthylen-Mischungen

Die Mischungen wurden in einem heizbaren Laboratoriumsmischer, Typ SK 1 der Fa. Meili, unter Stickstoff hergestellt. Grundmaterial für alle Mischungen war ein handelsübliches Hochdruckpolyäthylen ($d=0,918 \text{ g/cm}^3$, $MFI_{190/2}=0,2$).

Die für die entsprechende Mischung notwendige Menge Polyäthylen wurde bei ca. 150°C plastifiziert, dann mit der in Tab. 1 angegebenen Menge Oxidationsinhibitor und gegebenenfalls noch mit 0,38% Triallylcyanurat (Tab. 2) versetzt und unter Stickstoff 3 min homogenisiert. Die peroxidisch zu vernetzenden Mischungen wurden im Anschluß daran noch mit 1,2% 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol versetzt und weitere 2 min homogenisiert. Die Abkühlung erfolgte ebenfalls unter Stickstoff.

Herstellung der vernetzten Proben

Die in einer Mühle zerkleinerten Mischungen wurden bei 180°C zu $100\text{-}\mu\text{m}$ -Folien und 1-mm-Platten verpreßt. Für die Mischungen, die Peroxid enthielten, geschah die Vernetzung beim Pressen. Die Preßzeit betrug 16 min bei 180°C . Nach dieser Zeit sind 99,9% des eingesetzten 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzols zerfallen. Für die mit Elektronenstrahlen zu vernetzenden Proben betrug die Preßzeit 2 min. Die Vernetzung erfolgte im Anschluß daran durch Elektronenstrahlen. Als Strahlenquelle stand ein 750 kV-Kaskadenelektronenbeschleuniger mit einer Elektronenstrahlleistung von 4 kW zur Verfügung. Die Bestrahlungen wurden ausschließlich in atmosphärischer Umgebung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Dosisrate betrug $1,1 \text{ kJ/kg}\cdot\text{s}$.

Alterung der Proben

Die dazu verwendete Apparatur besteht aus einem beheizten Aluminiumblock, in den Reaktionsgefäße mit den zu untersuchenden vernetzten $100\text{-}\mu\text{m}$ -Polyäthylenfolien eingehängt werden. Die Reaktionsgefäße enthalten außerdem noch Bariumoxid als Gettersubstanz zur Absorption des bei der Alterung entstehenden Wassers und saurer Reaktionsprodukte. Sie sind über Zwischenstücke, die das Füllen der Apparatur mit reinem Sauerstoff ermöglichen, mit einer Quecksilber-Gasbürette verbunden, die bei Sauerstoffverbrauch der alternden VPE-Probe die Ablesung der Volumenabnahme in der Apparatur gestattet. Aus der graphischen Darstellung des Sauerstoffverbrauchs von 1 g VPE-Folie über der Zeit in h läßt sich die Induktionsperiode durch Rückverlängerung des für die einsetzende Autoxidation charakteristischen, steil aufsteigenden Kurvenastes bis zum Schnittpunkt mit der „Zeit“-Achse ermitteln.

Bestimmung der prozentualen Vernetzung

Dazu wurde aus den gepreßten und vernetzten 1-mm-Platten durch Ausstanzen ein Granulat von Würfeln der Kantenlänge 1 mm hergestellt. Dieses Granulat wurde 12 h

Netzwerkgebundene Oxidationsinhibitoren

mit siedendem stabilisiertem Xylol extrahiert. Der ungelöst zurückbleibende Anteil im Vergleich zur eingesetzten Menge ergibt die prozentuale Vernetzung.

Extraktion der vernetzten stabilisierten PE-Folien mit Methanol

Die vernetzten PE-Folien wurden in V2A-Körbchen 8 h in siedendem Methanol extrahiert und danach i. Vak. getrocknet.

- ¹ W. L. Hawkins, M. A. Worthington, W. Matreyek, *J. Appl. Polym. Sci.* **3** (1960) 277
- ² L. M. Terman, L. S. Kochneva, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **41** (1972) 878; S. S. Khinkis, N. B. Frolova, A. T. Emelyanova, M. Z. Borodulina, Yu. N. Polyakov, *Plast. Massy* **7** (1972) 20
- ³ R. V. Albarino, H. Schonhorn, *J. Appl. Polym. Sci.* **17** (1973) 3323; **18** (1974) 635
- ^{3a} G. Bald, H. Markert, R. Wiedenmann, *Siemens Forsch.- und Entwickl.-Ber.* **4** (1975) 116
- ⁴ M. Kato, Y. Takemoto, Y. Nakano, M. Yamazaki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **13** (1975) 1901
- ⁵ B. W. Evans, G. Scott, *Eur. Polym. J.* **10** (1974) 453
- ⁶ M. E. Cain, G. T. Knight, P. M. Lewis, *Chem. Ind. London* **4** (1970) 126
- ⁷ M. E. Cain, K. F. Gazeley, J. R. Gelling, P. M. Lewis, *Rubber Chem. Technol.* **45** (1972) 204
- ⁸ B. N. Leyland, T. J. Meyrick, *Kaut. Gummi Kunstst.* **25** (1972) 265
- ⁹ M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, G. H. Bebbington, R. L. Hartless, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **11** (1973) 357
- ¹⁰ A. Weissberger, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Bd. 13, s-Triazines and Derivatives, John Wiley & Sons, New York 1967, p. 54; J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2981; J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, C. J. Hull, P. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2986